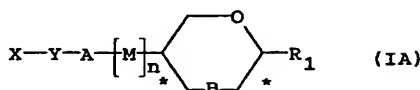


<p>98-208296/19 A41 E13 G08 L03 BADI 96.10.01          BASF AG *DE 19640618-A1          96.10.01 96DE-1040618 (98.04.02) C07B 2006, 309/22, 405/04,          405/12, 417/04, 417/12, C07F 7/22, C09K 19/58  <b>Hydro-pyranyl compounds inducing high spontaneous polarisation without impairing liquid crystalline properties - have chiral 2-substituted di- or tetrahydro-pyranyl group, useful for preparing chiral polymer or oligo-mesogen, chiral dopant and liquid crystalline media</b>          C98-065706          Addnl. Data: SIEMENSMEYER K, GESEKUS G, VILL V</p>	<p>A(9-A2A) E(7-A2H, 7-A2J, 7-A3C) G(6-G5) L(3-D1D1)</p> <p>(NH or N(CH<sub>3</sub>)), carbonyloxy (COO) or oxycarbonyl (OCO) in the chain; phenyl or 5-7 C cycloalkyl, optionally substituted by F, Cl, Br, CN, 1-20 C alkyl, 1-20 C alkoxy or 1-20 C alkoxycarbonyl; F; Cl; Br; or CN; the free valency is linked to a C atom.</p> <p><b>USE</b>          (1A; X = a polymerisable group) are used for preparing polymeric chiral compounds; (1A; X = OH or vinyl) are used for preparing chiral oligo-mesogens; (I) are used as chiral dopants in liquid crystalline (LC) media; and LC media containing (I) are used in display technology, optical, electronic and opto-electronic storage media, electronic data processing and copying or electrophotography and in light-reflecting layers (all claimed).</p> <p><b>ADVANTAGE</b>          Existing LC materials have low spontaneous polarisation, small phase width, do not form a stable tilted smectic glass at room temperature or switch too slowly. (I) induce high spontaneous polarisation, cause minimum interference with the LC properties, and</p>
<p>Compounds (I) containing a chiral 2-substituted 2H-5,6-dihydro- or tetrahydro-pyran-5-yl group of formula (II);</p> <div data-bbox="259 420 617 514" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;">(II)</p> </div> <p>B = a single or double bond; R<sup>1</sup> = 1-30 carbon (C) alkyl, optionally substituted by fluorine (F), chlorine (Cl), bromine (Br), cyano (CN) or hydroxyl (OH) and optionally with oxygen (O), sulphur (S), imino</p>	<p>DE 19640618-A+</p>

can be produced synthetically.

#### PREFERRED COMPOUNDS

(I) are of formula (IA);



n = 0 or 1; X = a polymerisable group, hydrogen (H) or OH; Y = a direct bond, O, OCO, COO or S; A = a spacer; M = a mesogenic group.

#### PREPARATION

(disclosed) (I) can be prepared by known methods, as described in e.g. DE-A-3917186 or Mol. Cryst. Liq. Cryst. 191, 231 (1991).

#### EXAMPLE

1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-β-D-xylopyranose was reacted with hydrogen bromide in glacial acetic acid and reduced, giving 3,4-di-O-acetyl-D-xylal and this was condensed with methoxybenzene (in

dichloromethane in presence of anhydrous zinc bromide, giving a mixture of 1'-(4-O-acetyl-2,3-didesoxy-β-D-glycero-pent-2-enopyranoxyl)-4'-methoxybenzene and 1'-(4'-O-acetyl-2,3-didesoxy-(α-D-glycero-pent-2-enopyranoxyl)-4'-methoxybenzene. A 2:1 mixture (V) of cis- and trans-tributyl-pent-1-enyl-stannane was prepared by reacting tributyl-tin hydride and 1-pentyne in the presence of azoisobutyronitrile. 0.54 g (1.5 mmole) (V), 0.212 g (5 mmole) anhydrous lithium chloride and 30 mg (5 mole-%) bis-(benzonitrile)-palladium(II) chloride were stirred into a solution of 0.372 g (1.5 mmole) (IV) in 2 ml anhydrous dimethylformamide. The mixture was stirred at room temperature for 48 hours, then worked up. The product was purified by column filtration, giving 0.285 g (74%) mixture (IB) of 2S,5R-2-(4-methoxyphenyl)-5-(cis- and 5-trans-pent-1-enyl)-2H-5,6-dihydropyran as a colourless liquid. 5 mg palladium on activated charcoal (10%) were added to 0.1 mmole (IB) in 4 ml 1:1 mixture of ethanol and ethyl acetate. The mixture was stirred under hydrogen at room temperature until hydrogenation was complete, then filtered and freed from solvent in vacuo. The product was purified by flash chromatography. This gave 41 mg (80%) (2S,5R)-2-(4-methoxyphenyl)-5-(n-pentyl)-tetrahydropyran as a colourless oil; phase transition temperatures crystalline (I) 11 chiral (CH) -1.0

DE 19640618-A+/1

<p>98-208296/19</p> <p>isotropic (I): optical rotation <math>[\alpha]_D^{20} = -52.4</math> (concentration = 0.67 in chloroform).          (9pp0016DwgNo.0/0)</p>	<p>DE 19640618-A/2</p>
---	------------------------

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 40 618 A 1**

②① Aktenzeichen: 196 40 618.8  
②② Anmeldetag: 1. 10. 86  
②③ Offenlegungstag: 2. 4. 98

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 D 309/06**  
C 07 D 309/22  
C 07 D 405/04  
C 07 D 405/12  
C 07 D 417/04  
C 07 D 417/12  
C 09 K 19/58  
C 07 F 7/22  
// C07M 7:00, C07H  
13/04

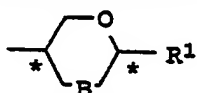
DE 196 40 618 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Siemensmeyer, Karl, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Gesekus, Gunnar, 22111 Hamburg, DE; Vill, Volkmar,  
Dr., 20255 Hamburg, DE

⑤④ Chirale Verbindungen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Verbindungen enthaltend chirale Reste der allgemeinen Formel I



I,

in der B eine Einfach- oder Doppelbindung und R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), COO oder OCO unterbrochenes C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl substituiertes Phenyl oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Cyan sind, wobei die freie Valenz mit einem C-Atom verknüpft ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Verwendung in flüssigkristallinen Medien in der Displaytechnologie, in optischen, elektronischen sowie opto-elektronischen Speichermedien, der elektronischen Datenverarbeitung und Vervielfältigung oder der Elektrophotografie sowie in Licht reflektierenden Schichten.

DE 196 40 618 A 1

## Beschreibung

Chirale, smektisch flüssigkristalline Materialien, die beim Abkühlen aus der flüssigkristallinen Phase glasartig unter Ausbildung einer Schichtstruktur erstarren, werden bekanntermaßen auf elektrooptischem Gebiet für viele Zwecke eingesetzt. Zu nennen sind hier beispielsweise optische Speichersysteme (DE-A-38 27 603 und DE-A-39 17 196), die Elektrophotografie (DE-A-39 30 667) flüssigkristalline Anzeigeelemente wie Displays (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 114, 151 (1990)) sowie bei gleichzeitig vorliegendem ferroelektrischem Verhalten elektrische Speichersysteme (Ferroelectrics, 104, 241 (1990)).

In der Schichtstruktur ferroelektrischer  $S_c^*$ -Phasen sind die Moleküllängsachsen innerhalb der einzelnen Schicht gegenüber der Schichtnormalen  $z$  geneigt. Die Richtung dieser Neigung wird durch den Direktor  $n$  angegeben, der Winkel zwischen  $z$  und  $n$  ist der sogenannte Tiltwinkel  $\Theta$ .  $S_c^*$ -Phasen weisen zwei stabile Zustände mit unterschiedlicher Richtung von  $n$  auf, zwischen denen durch Anlegen eines elektrischen Feldes geschaltet werden kann (elektrooptischer Effekt).

$S_c^*$ -Phasen treten bei niedermolekularen, flüssigkristallinen Materialien, bei Oligomesogenen und bei polymer ferroelektrischen Materialien auf, wobei die wesentlichen Eigenschaften der  $S_c^*$ -Phasen übereinstimmen.

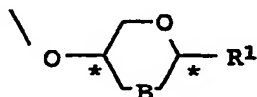
Die bislang hergestellten flüssigkristallinen Materialien weisen jedoch Nachteile auf, zum Beispiel geringe spontane Polarisation, geringe Phasenbreite, kein stabiles, getilgt smektisches Glas bei Raumtemperatur oder zu langsames Schalten.

Das Auftreten der flüssigkristallinen  $S_c^*$ -Phase wird durch alle Gruppen des Moleküls, d. h. Spacer A, mesogene Gruppe M und die chirale Gruppe in erheblichem Ausmaß beeinflusst, so daß kleinste Änderungen der molekularen Struktur  $S_c^*$ -Phasen induzieren oder auch zum Verschwinden bringen können.

Speziell die chirale Gruppe ist durch ihre Struktur und spezielle Funktion für das Zustandekommen einer spontanen Polarisation von entscheidender Bedeutung.

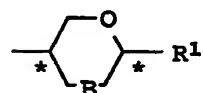
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, chirale Gruppen für flüssigkristalline Materialien zu suchen, die die flüssigkristallinen Eigenschaften möglichst wenig stören, gleichzeitig hohe spontane Polarisierungen induzieren und synthetisch verfügbar sind.

Aus der europäischen Anmeldung 630 892 sind Verbindungen bekannt, die eine chirale Gruppe der Formel



aufweisen.

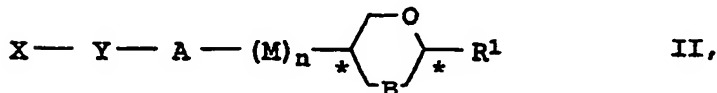
Die Erfindung betrifft nun Verbindungen enthaltend chirale Reste der allgemeinen Formel I



I,

in der B eine Einfach- oder Doppelbindung und  $R^1$  gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls durch O, S, NH,  $N(\text{CH}_3)$ , COO oder CCO unterbrochenes  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkoxy oder  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl oder  $C_5$ - bis  $C_7$ -Cycloalkyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Cyan sind, wobei die freie Valenz mit einem C-Atom verknüpft ist, und deren Verwendung.

Insbesondere betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel II



II,

in der

$n$  1 oder 2,

B eine Einfach- oder Doppelbindung,

X eine polymerisierbare Gruppe oder Wasserstoff oder Hydroxy,

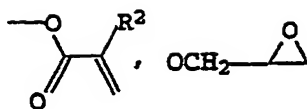
Y eine direkte Bindung oder O, OCO, COO oder S,

A ein Spacer und

M eine mesogene Gruppe sind und

$R^1$  die angegebene Bedeutung hat.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung von Polymeren und Oligomesogenen aus den Monomeren der allgemeinen Formel I, wenn X



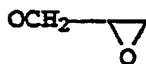
OCN, ONC oder Hydroxy ist, wobei R<sup>2</sup> Methyl, Chlor, Brom, CN oder vorzugsweise Wasserstoff bedeutet, sowie deren Verwendung zum Aufbau von Aufzeichnungsschichten für laseroptische und elektrische Aufzeichnungselemente, in der Elektrophotografie, zur Erzeugung latenter Ladungsbilder, zum Aufbau oder als Bestandteil von flüssigkristallinen Anzeigeelementen sowie als farbige Reflektoren.

Die in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Reste der Formel



in der n, X, Y, A und M die oben angegebene Bedeutung haben, sind aus der Literatur, z. B. DE-A-39 17 196, bekannt.

Bei dem Molekülteil X handelt es sich bei niedermolekularen ferroelektrischen Materialien vorzugsweise um Wasserstoff. Zur Herstellung von Oligomesogenen, flüssigkristallinen Polyacrylaten oder Polysiloxanen im Sinne einer polymeranalogen Umsetzung ist X vorzugsweise eine Hydroxy- oder eine Vinylgruppe. Zur Herstellung von radikalisch oder anionisch zu polymerisierenden Verbindungen wird für X ein in  $\alpha$ -Position gegebenenfalls durch Cl, Br, CN oder Methyl substituierter Acrylsäurerest bevorzugt. Für thermisch polymerisierbare Verbindungen ist X vorzugsweise OCN, ONC,



oder OH.

Bei dem Molekülteil A handelt es sich vorzugsweise um einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylrest, bei dem gegebenenfalls jedes dritte C-Atom durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), OCO oder COO ersetzt sein kann.

Der mesogene Molekülteil M besteht aus einem aromatischen oder aliphatischen Ringsystem der allgemeinen Formel III



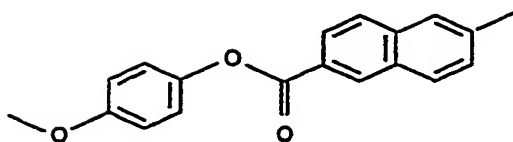
in dem die Reste

Y<sup>1</sup> unabhängig voneinander eine Einfachbindung, O, COO, OCO, OCOO, CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>, CH=N oder N=CH, B<sup>1</sup> unabhängig voneinander p-Phenylen, Biphen-4,4'-ylen, 1,3,4-Thiadiazolylen-2,5, Pyrimidylen-2,5 oder Naphth-2,6-ylen und

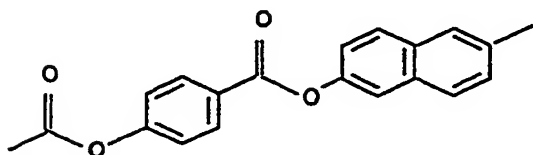
p eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 bedeuten.

Beispiele für besonders bevorzugte Reste der Formel III sind:

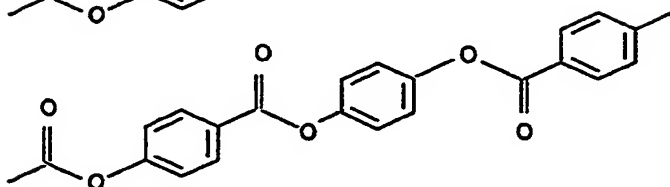
5



10

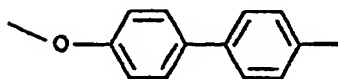


15



20

25



30

35

40

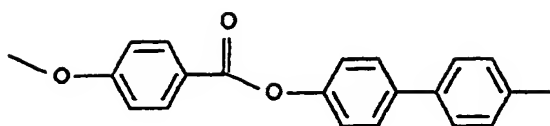
45

50

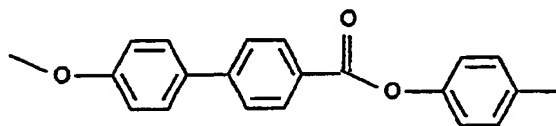
55

60

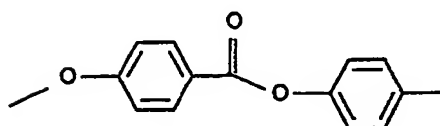
65



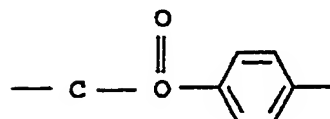
5



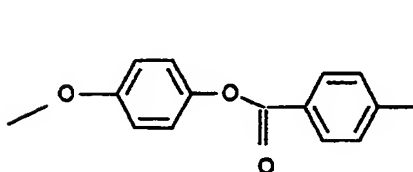
10



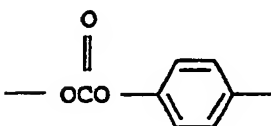
15



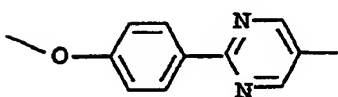
20



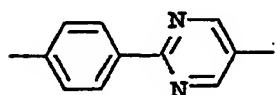
25



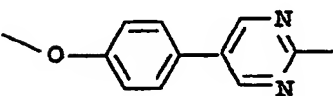
30



35



40

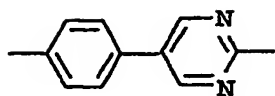


45

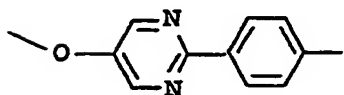
50

55

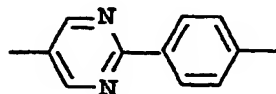
60



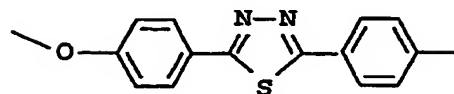
5



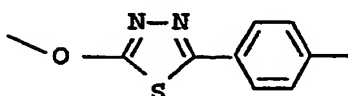
10



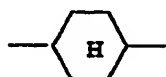
15



20



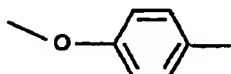
25



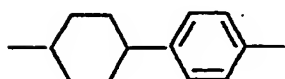
30



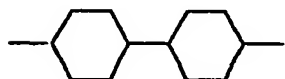
35



40



45

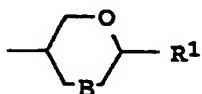


50

oder

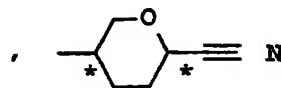
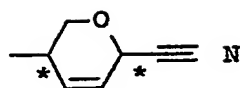
55

Beispiele für den Rest der Formel

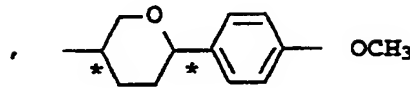
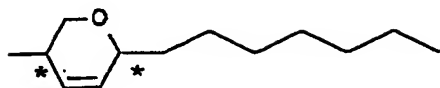


60

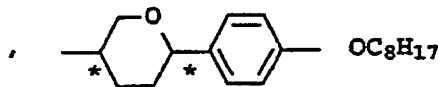
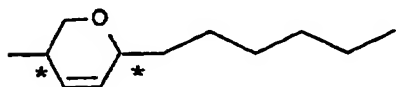
65 sind folgende Gruppen:



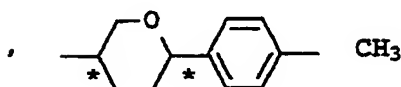
5



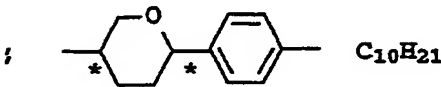
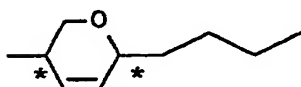
10



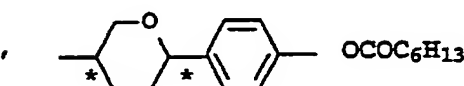
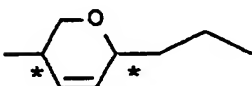
15



20



25



30

sowie die gleichen Reste mit einer Einfachbindung anstelle der Doppelbindung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich bekannten Methoden (s. z. B. DE-A-39 17 186 oder Mol. Cryst. Liq. Cryst. 191, 231 (1991)), im folgenden sei sie anhand eines verallgemeinerungsfähigen Beispiels erläutert.

35

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden mit einem Leitz Polarisationsmikroskop (Ortholux II pol) in Verbindung mit einem Mettler Mikroskopheiztisch (Mettler FP 800/84) bestimmt.

Folgende Abkürzungen werden für die verschiedenen Phasen verwendet:

K: kristalline Phase

40

I: Isotrope Phase

CH: cholesterische Phase

#### Beispiel 1

45

##### a) 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal

50 g (0,16 mol) 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranose werden in 19 ml (0,33 mol) Essigsäure und 19 ml (0,2 mol) Essigsäureanhydrid gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C werden unter Rühren zu der Lösung 180 ml einer 30%igen Bromwasserstoff/Eisessig-Lösung gegeben und bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt. Die rohe Acetobromxyloselösung wird bei 0°C in eine Reduktionsmischung aus 75 g Natriumacetat-Trihydrat, 125 ml Wasser, 125 ml Essigsäure, 250 ml Aceton und 208 g Zink innerhalb von 30 min. getropft. Der Reaktionsansatz wird weitere 150 min gerührt, wobei die Temperatur unter 10°C gehalten wird. Das Zink wird abfiltriert und mit 50%iger Essigsäure gewaschen. Das Reaktionsprodukt wird viermal mit je 100 ml Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase einmal mit 200 ml Wasser gegengeschüttelt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nach nochmaligem Gegenschütteln mit Wasser wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt mittels Flashchromatographie (Petrolether/Diethylether 3 : 1) gereinigt.

50

Ausbeute: 6,8 g (21 %), farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 38,1°C

55

Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = -87,9$  (c = 1,  $\text{CHCl}_3$ ).

60

##### b) 1'-(4-O-Acetyl-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-enopyran oxy)-4'-methoxybenzol und 1'-(4'-O-Acetyl-2,3-didesoxy-( $\alpha$ -D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-4'-methoxybenzol

65

3,0 g (0,015 mol) 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal werden in 90 ml einer Lösung aus Methoxybenzol (Anisol) in wasserfreiem Dichlormethan (3 : 1) unter Stickstoffatmosphäre mit 50 mg wasserfreiem Zinkbromid bei Raumtemperatur unter Rühren versetzt. Nach ca. 3 h werden dem Reaktionsansatz 3 ml Triethylamin sowie 2 g festes



Natriumcarbonat zugegeben und nach 15 Minuten filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Sirup mittels Flashchromatographie (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 6 : 1) gereinigt.

Ausbeute:

$\beta$ -Anomer: 0,85 g (22,8%), farbloser Sirup

5 Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = +18,3$  (c=1, CHCl<sub>3</sub>)

$\alpha$ -Anomer: 0,83 g (22,3%), farbloser Sirup

Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = +31,7$  (c=1, CHCl<sub>3</sub>)

c) cis-Tributyl-pent-1-enyl-stannan und trans-Tributyl-pent-1-enyl-stannan

10

Zu einer Lösung aus 3 ml (11,3 mmol) Tributylzinnhydrid und 6 ml (60 mmol) 1-Pentin werden unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 0,2 g (1,2 mmol) 2,2'-Azobisobuttersäuredinitril zugegeben und für 8 h auf 75–80°C erwärmt sowie anschließend für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgt durch Vakuumdestillation, wobei ein cis/trans-Gemisch im Verhältnis 2 : 1 (nach <sup>1</sup>H-NMR;

15

Integration der Signale der olefinischen Protonen H-1' und H-2') erhalten wird.

Ausbeute: 3,6 g (88%), farblose Flüssigkeit

Siedepunkt 82–84°C/0,3 Torr

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

20

AAV-1: Palladium-katalysierte C—C-Knüpfung mit Organozinnverbindungen

25

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu 1,5 mmol des in 2 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelösten cyclischen Allylacetats, 1,5 mmol der Tributylorganozinnverbindungen, 5 mmol (0,212 g) wasserfreies Lithiumchlorid und 5 mol-% Bis-(benzonitril)-palladium(II)-chlorid (30 mg) unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wird mit je 50 ml destilliertem Wasser und Diethylether versetzt, die etherische Phase abgetrennt, 3 × mit je 25 ml destilliertem Wasser gewaschen, 0,5 h mit konzentrierter wäßriger Natriumfluoridlösung intensiv gerührt und filtriert. Die abgetrennte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

30

AAV-2: Hydrierung der Dihydropyran derivative

35

Zu 0,1 mmol des Dihydropyran derivats in 4 ml eines Gemisches aus Ethanol/Ethylacetat 1 : 1 werden 5 mg Palladium auf Aktivkohle (10%ig) gegeben und unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

d) (2S,5R)-2-(4-Methoxyphenyl)-5-(cis-pent-1-enyl)-2H-5,6-dihydropyran und  
(2S,5R)-2-(4-Methoxyphenyl)-5-(trans-pent-1-enyl)-2H-5,6-dihydropyran

40

Die Darstellung erfolgt nach AAV-1. Es werden 0,372 g (1,5 mmol) der Verbindung gemäß 1b und 0,54 g (1,5 mmol) eines cis/trans-Gemisches (2 : 1) der Verbindungen gemäß 1c eingesetzt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Säulenfiltration (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 30 : 1). Ausbeute (cis/trans-Gemisch): 0,285 g (74%), farblose Flüssigkeit.

45

e) (2S,5R)-2-(4-Methoxyphenyl)-5-(n-pentyl)-tetrahydropyran

50

Die Darstellung erfolgt nach AAV-2, es werden 0,051 g (0,2 mmol) des cis/trans-Gemisches der Verbindungen gemäß 1d eingesetzt. Die Reinigung des Produktes erfolgt flashchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 40 : 1).

Ausbeute: 41 mg (80%), farbloses Öl Phasenumwandlungstemperaturen: K 11 CH-1,0 I  
Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = -52,4$  (c=0,67, CHCl<sub>3</sub>)

Beispiel 2

55

a) Tributyl-(4-methoxyphenyl)-stannan

60

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu 2,4 g (0,1 mol) Magnesiumspänen in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Rühren 12,5 ml (0,1 mol) 1-Brom-4-methoxy-benzol zugetropft. Der Reaktionsansatz wird solange zum Sieden erhitzt, bis alles Magnesium gelöst ist. Zu der siedenden 4-Methoxyphenylmagnesiumbromidlösung werden 8,1 mol (30 mmol) Tributylzinnchlorid gegeben und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird vorsichtig mit Eiswasser versetzt und der sich bildende Niederschlag mit konzentrierter Essigsäure gerade aufgelöst. Gegebenenfalls wird anschließend mit verdünnter Ammoniaklösung neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether im Vakuum entfernt. Die Reinigung des gelbbraunen, flüssigen Rohproduktes erfolgt über Vakuumdestillation oder wahlweise über Säulenfiltration (Laufmittel: Petrolether 50—70).

65

Ausbeute: 6,13 g (51%), farblose Flüssigkeit  
Siedepunkt: 150–152°C, 0,3 Torr

## b) (2S,5S)-2-(4-Methoxyphenyl)-5-(4'-methoxyphenyl)-2H-5,6-dihydropyran

Die Darstellung erfolgt nach AAV-1, es werden 0,372 g (1,5 mmol) der Verbindung gemäß 1b und 0,6 g (1,5 mmol) der Verbindung gemäß 2a eingesetzt. Als Lösungsmittel dienen 3 ml eines wasserfreien Dimethylformamid/Tetrahydrofuran-Gemisches im Verhältnis 2 : 1. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 30 : 1).

Ausbeute: 0,28 g (63%), farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 135°C

Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = -191,3$  (c=0,97, CHCl<sub>3</sub>).

## c) (2S,5S)-2,5-Di-(4-methoxyphenyl)-tetrahydropyran

Die Darstellung erfolgt nach AAV-2. Es werden 58 mg (0,2 mmol) der Verbindung gemäß 2b eingesetzt. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol.

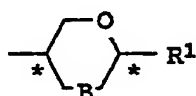
Ausbeute: 48 mg (82%), farblose Kristallnadeln

Phasenumwandlungstemperaturen: K 139,8 Ch 170,8 I

Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = -22,8$  (c=1,43, CHCl<sub>3</sub>).

## Patentansprüche

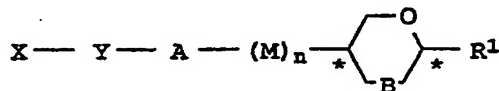
## 1. Verbindungen, enthaltend chirale Reste der allgemeinen Formel I



I,

in der B eine Einfach- oder Doppelbindung und R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), COO oder OCO unterbrochenes C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl substituiertes Phenyl oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Cyan sind, wobei die freie Valenz mit einem C-Atom verknüpft ist.

## 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel II



II,

in der

n 0 oder 1,

B eine Einfach- oder Doppelbindung,

X eine polymerisierbare Gruppe oder Wasserstoff oder Hydroxy,

Y eine direkte Bindung oder O, OCO, COO oder S,

A ein Spacer und

M eine mesogene Gruppe sind und

R<sup>1</sup> die angegebene Bedeutung hat.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 mit B als Einfachbindung.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 mit B als Doppelbindung.

5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 2 mit einer polymerisierbaren Gruppe X zur Herstellung polymerer chiraler Verbindungen.

6. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 2 mit X=OH oder X=Vinyl zur Herstellung von chiralen Oligomesogenen.

7. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Dotierstoff in flüssigkristallinen Medien.

8. Verwendung von flüssigkristallinen Medien enthaltend Verbindungen gemäß Anspruch 1 in der Display-technologie, in optischen, elektronischen sowie opto-elektronischen Speichermedien, der elektronischen Datenverarbeitung und Vervielfältigung oder der Elektrophotografie sowie in Licht reflektierenden Schichten.